

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 08-325514

(43)Date of publication of application : 10.12.1996

(51)Int.Cl.

C09D167/02  
B21D 51/26  
B32B 15/08  
B32B 15/08  
C08L 67/02  
// C08L 53/02

(21)Application number : 07-136935

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 02.06.1995

(72)Inventor : TAKAHASHI KOJI  
HIRAOKA TAKAYUKI  
NIIMI KOJI

**(54) RESIN-COATED METALLIC PLATE AND DRAWN AND IRONED CAN OR DRAWN CAN COMPRISING THE SAME****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a resin-coated metallic plate, coated with a resin, excellent in drawing or ironing forming properties and further adhesion to the metallic plate and impact resistance so as not to produce pinholes and a drawn and ironed can or a drawn can comprising the resin-coated metallic plate.

**CONSTITUTION:** This resin-coated metallic plate comprises a metallic plate and a resin composition coating film formed on one or both surfaces of the metallic plate. The resin composition film comprises [A] 60-98 pts. wt. saturated polyester resin and [B] 2-40 pts.wt. styrene-based block copolymer. The drawn and ironed can or drawn can comprises the resin-coated metallic plate.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is resin cladding characterized by consisting of a metal plate and a resin constituent coat prepared on this metal plate one side or both sides, and this resin constituent coat consisting of [A] saturated polyester resin 60 - the 98 weight sections, and [B] styrene system block copolymer 2 - 40 weight sections.

[Claim 2] Resin cladding according to claim 1 to which a metal plate is characterized by being a steel plate or an aluminum plate.

[Claim 3] It ~~diaphragm-cover-printing-fabricates~~, or draw forming is carried out, and resin cladding according to claim 1 or 2 is extracted so that a resin constituent coat may be on a can inside side, and they are a ~~cover-printing can~~ or a diaphragm can.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention becomes the resin cladding by which it extracts and comes to cover a still more detailed specific resin constituent about a cover-printing can or a diaphragm can, and after this which will become resin cladding and from now on, is extracted, and relates to a cover-printing can or a diaphragm can.

[0002]

[Background of the Invention] Conventionally, a steel plate or aluminum plates, such as a tin plate, are extracted, and ironing, the diaphragm cover-printing can (henceforth DI can) obtained by carrying out spinning, or a diaphragm can (DRD can) does not have a joint, is excellent in many physical properties, and is used widely.

[0003] In order to prevent the fall of the taste by the metal elution from a metal plate, the fall of a flavor, deterioration of contents, generating of a pinhole, etc. with such DI can and a DRD can, a resin layer may be prepared in a can inside side. As resin cladding which can form the can and such a can with which the resin layer was prepared in a such can inside side, the container obtained the steel plate covered with the saturated polyester layer and from now on is proposed by JP, 51-130647, A, for example. Moreover, the steel plate covered with the polybutylene terephthalate layer is proposed by JP, 1-180336, A, and the container obtained the steel plate covered with the specific saturation copolymerized polyester layer and from now on is proposed by JP, 1-192545, A, JP, 2-57339, A, and JP, 3-10835, A.

[0004] By the way, while the outstanding moldability which can follow diaphragm ironing and spinning is required, outstanding adhesion which does not exfoliate from a steel plate is required of the resin for covering used for a diaphragm cover-printing steel-for-can plate. Furthermore, the outstanding shock resistance which can bear a canned process and the impact at the time of conveyance is required of this resin at the time of \*\*\*\*. Moreover, while there is no pinhole leading to corrosion at the time of preservation, the taste of a drink is not affected, i.e., properties, such as excelling in flavor nature, are required.

[0005] However, the resin covered by the conventional steel-for-can plate was not what not necessarily satisfies such a demand. For example, the pinhole might be produced in the resin coat at the time of diaphragm ironing or spinning. Moreover, as for the can heated in processes, such as desiccation, printing, and baking, after canning, shock resistance might fall.

[0006]

[Objects of the Invention] This invention aims at offering the diaphragm cover-printing can or diaphragm can with which it is made in view of the above conventional techniques, it excels also in shock resistance while excelling in diaphragm cover-printing nature or draw-forming nature and excelling in adhesion with a metal plate, and there is no pinhole further, and the resin which has properties, such as excelling in flavor nature, consists of resin cladding by which the laminating was carried out, and such resin cladding.

[0007]

[Summary of the Invention] It is characterized by for the resin cladding concerning this invention consisting of a metal plate and a resin constituent coat prepared on this metal plate one side or both sides, and this resin constituent coat consisting of [A] saturated polyester resin 60 - the 98 weight sections, and [B] styrene system block copolymer 2 - 40 weight sections.

[0008] The diaphragm cover-printing can or diaphragm can concerning this invention consists of the above resin cladding.

[0009]

[Detailed Description of the Invention] The resin cladding concerning this invention and the diaphragm cover-printing can which consists of this resin cladding, or a diaphragm can is explained below.

[0010] The resin cladding concerning this invention consists of a metal plate and a resin constituent coat prepared on metal plate one side or both sides. In this invention, the well-known metal plate generally used for the can application is conventionally used widely as a metal plate, and a steel plate (tin plate), a tin-less steel plate (the chromium plated tinfree steel, electrolysis chromate treatment steel plate), or an aluminum plate etc. by which Sn (tin) plating of the front face was carried out by the well-known approach is used concretely.

[0011] The thickness of this metal plate is usually 0.1-2mm preferably 0.01-5mm. It comes to cover the resin constituent which consists of [A] saturated polyester resin and a [B] styrene system block copolymer on this metal plate one side or both sides.

[0012] [A] saturated polyester used by this invention is formed from the configuration unit guided from dicarboxylic acid, such as a terephthalic acid or its ester derivatives (for example, low-grade alkyl ester, phenyl ester, etc.), and dihydroxy compounds, such as ethylene glycol or its ester derivatives (for example, monocarboxylic acid ester ethyleneoxide etc.).

[0013] This saturated polyester may contain the configuration unit guided from other dicarboxylic acid and/or other dihydroxy compounds in the amount not more than 40 mol %. As dicarboxylic acid other than a terephthalic acid, alicycle group dicarboxylic acid, such as aliphatic series dicarboxylic acid; cyclohexane dicarboxylic acid, such as aromatic series dicarboxylic acid; adipic acids, such as a phthalic acid, isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, diphenyl dicarboxylic acid, and difenoxycarboxylic acid, a sebacic acid, an azelaic acid, and Deccan dicarboxylic acid, etc. is mentioned concretely.

[0014] Dicarboxylic acid other than these terephthalic acids may be used as the ester derivative. moreover, as dihydroxy compounds other than ethylene glycol Specifically A trimethylene glycol, propylene glycol, tetramethylene glycol, Neopentyl glycol, hexamethylene glycol, a dodeca methylene glycol, A diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, aliphatic series glycols [, such as a polyethylene glycol, ]; — alicycle group glycols [, such as cyclohexane dimethanol, ]; — aromatic series diols, such as a bisphenols, hydroquinone, 2, and 2-bis(4-beta-hydroxy ethoxy phenyl) propane, are mentioned.

[0015] These dihydroxy compounds may be used as the ester derivative. Moreover, (a) used by this invention Saturated polyester may include the configuration unit guided from multifunctional compounds, such as trimesic acid, pyromellitic acid, trimethylolethane, trimethylol propane, trimethylolmethane, and pentaerythritol, in small quantity, for example, the amount not more than 2 mol %.

[0016] Such (a) Saturated polyester is a line on parenchyma, and this is checked when this saturated polyester dissolves in o-chlorophenol. As for the limiting viscosity [eta] which measured the saturated polyester used by this invention at 25 degrees C in o-chlorophenol, it is usually preferably desirable that it is 0.6 - 1.0 dl/g still more preferably 0.5 to 1.0 dl/g 0.5 to 1.4 dl/g.

[0017] (a) which has such limiting viscosity [eta] Saturated polyester is excellent also in mechanical strengths, such as shock resistance, and desirable while it is excellent in a melting moldability and a diaphragm cover-printing moldability.

[0018] (a) used by this invention As for saturated polyester resin, it is desirable for 50-120 degrees C (Tg) of glass transition temperature to be usually 60-100 degrees C preferably. This (a) When it may be amorphism nature, or you may be crystallinity and it is crystallinity, 210-265 degrees C (Tm) of crystal melting out temperatures are usually 220-260 degrees C preferably, and, as for saturated polyester resin, it is desirable for 110-220 degrees C (Tc) of low-temperature crystallization temperature to be usually 120-215 degrees C preferably.

[0019] [B] styrene system block copolymer used by this invention is the so-called thermoplastic elastomer which usually consists of a polystyrene block unit and a rubber block unit. In such a [B] styrene system block copolymer, the rubber block unit to which the polystyrene block unit which is a hard segment forms physical bridge formation (domain), exists as a bridging point of a rubber block unit, and exists between this polystyrene block unit is a soft segment, and has rubber elasticity.

[0020] As this rubber block unit, polybutadiene, polyisoprenes, such completenesses, or an imperfect hydride is mentioned. As such a [B] styrene system block copolymer SEBS (PS-polyethylene / polybutylene-PS) (PS is polystyrene here) which is the water garnish of SBS (PS-polybutadiene-PS), SIS (PS-polyisoprene-PS), and SBS is mentioned concretely. More concretely Clayton, Cariflex TR (product made from Shell Chemistry), Solpren (Phillips Petroleum Co. make), Euro PUREN SOLT (product made from ANITCHI), tough PUREN (Asahi Chemical Co., Ltd. make), Solpren - T (Japanese elastomer company make), JSRTR (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make), Electrification STR (electrochemistry company make), KUITAKKU (Nippon Zeon Co., Ltd. make), Clayton G (product made from Shell Chemistry), a tough tech (Asahi Chemical Co., Ltd. make) (trade name), etc. are mentioned.

[0021] Among these, SEBS (PS-polyethylene / polybutylene-PS) is desirable and Clayton G (the product

made from Shell Chemistry, trade name), a tough tech (the Asahi Chemical Co., Ltd. make, trade name), etc. are mentioned concretely.

[0022] the [A] saturated polyester resin above when the resin constituent covered on a metal plate makes the sum total of [A] saturated polyester resin and [B] styrene system block copolymer the 100 weight sections in this invention — 60 – 98 weight section — desirable — the amount of 80 – 98 weight section — it is — [B] styrene system block copolymer — 2 – 40 weight section — it contains in the amount of 2 – 20 weight section preferably.

[0023] By containing a component [A] and [B] in such an amount, a resin constituent has the outstanding moldability which can follow extrusion molding, diaphragm cover printing, or spinning while it is excellent in shock resistance, and it is excellent in the adhesion to a metal plate, and can form the uniform coat which moreover does not have a pinhole.

[0024] In this invention, the above resin constituents can be covered with the well-known composite laminating approach on metal plate one side or both sides, and especially the covering approach is not limited. Specifically, for example, as follows, it is carried out.

[0025] (1) After mixing [A] saturated polyester resin and [B] styrene system block copolymer with a tumbler blender, a Henschel mixer, a V type blender, etc., melting mixing can be further carried out with an extruder, a kneader Banbury mixer, etc., and it can cover on a metal plate by extruding quantitatively with the extruder or gear pump which has a T die subsequently to a tip.

[0026] (2) After mixing [A] saturated polyester resin and [B] styrene system block copolymer with a tumbler blender, a Henschel mixer, a V type blender, etc., it can also cover on a metal plate by extruding quantitatively with the extruder or gear pump which has a direct T die.

[0027] (3) Once using as a film the resin constituent which consists of [A] saturated polyester resin and a [B] styrene system block copolymer, it may stick with this film and metal plate.

[0028] As for the resin constituent which faced covering the above resin constituents to a metal plate, was extruded in the state of melting from the extruder, and was covered on the metal plate, it is desirable to quench and to prevent crystallization of a resin constituent.

[0029] Thus, 10–100 micrometers of thickness of the covered resin constituent layer are 5–500 micrometers usually 20–60 micrometers especially preferably. Homogeneity processing of the resin cladding concerning this invention is carried out without excelling in a moldability especially diaphragm cover printing, and draw-forming nature, and producing a pinhole in a coat at the time of shaping, while consisting of a metal plate and a resin constituent prepared on this one side or both sides as mentioned above and having the outstanding shock resistance. Moreover, the resin constituent is excellent also in adhesion with a metal plate, and since it excels in the processing flattery nature at the time of shaping, the can excellent in the appearance is obtained.

[0030] Such a resin covering constituent metal plate extracts the diaphragm cover-printing can or diaphragm can concerning this invention, and it irons or comes to carry out spinning. in case a drawing cover-printing can (DI can) or a diaphragm can (DRD can) is manufactured, without it limits especially various well-known approaches — adopting — the above resin cladding — diaphragm cover-printing shaping — or what is necessary is just to carry out draw forming in addition, when using only for one side the metal plate which has a resin coat, a resin coat is on a can inside side — as — extracting — cover-printing shaping — or draw forming is carried out. It can manufacture by the single step or the approach of carrying out several step ironing, using cover-printing punch as most general approach.

[0031] For example, diaphragm ironing can be performed to the bottom of the following conditions.  
Diameter of a plank — 120–150mm Diaphragm conditions — One-step contraction ratio  $H/D=20-40/70-95$ mmphi Two-step contraction ratio  $H/D=30-60/50-80$ mmphi Diameter of diaphragm cover printing — Three-step ironing 50–80mmphi The total ironing rate — 60 – 80% [0032]

[Effect of the Invention] The resin constituent cladding concerning this invention is excellent in the adhesion of resin and a metal plate, excellent in a diaphragm cover-printing moldability or draw-forming nature, is excellent in the flattery nature of the resin at the time of fabrication, and can form the can excellent in the appearance.

[0033] Moreover, the diaphragm cover-printing can or diaphragm can concerning this invention has the outstanding shock resistance which can bear \*\*\*\*, a canned process, and the impact at the time of conveyance, and after canning, even if heated in processes, such as desiccation, printing, and printing, it holds the outstanding shock resistance.

[0034] The diaphragm cover-printing can or diaphragm can concerning this invention does not have a pinhole, and while excelling in the mothball nature of contents, it excels also in holdout, such as a scent of contents, and flavor nature (smell retaining property).

[0035]

[Example] Next, this invention is not limited by these examples although an example explains this invention concretely.

[0036]

[Examples 1-3] The resin constituent which consists of the saturated polyester resin 90 weight section shown in Table 1 and the styrene system block-copolymer (Clayton G1652: product made from Shell Chemistry) 10 weight section was obtained.

[0037] About the obtained resin constituent, T<sub>g</sub> (glass transition temperature), T<sub>m</sub> (melting point), and T<sub>c</sub> (low-temperature crystallization temperature) were measured. A result is shown in Table 1. In addition, T<sub>g</sub>, T<sub>m</sub>, and T<sub>c</sub> were measured under the temperature up condition by part for 10-degree-C/using the differential thermal analyzer (Perkin Elmer-7 mold).

[0038] On one side of the steel plate (this [ the plate thickness of 0.30mm, / degree-of-hardness T-plane 1 ]) with which Sn plating of 2.8 g/m<sup>2</sup> was performed to both sides per one side, the extrusion T die was used and the above resin constituents were covered with the thickness of 30 micrometers.

[0039] At this time, the resin melting temperature in a T die was 265 degrees C - 300 degrees C, and the steel plate temperature at the time of covering was 150 degrees C - 200 degrees C. Moreover, the steel plate by which resin was covered by the T die was quenched to 100 degrees C or less within 10 seconds.

[0040]

[Table 1]

	【A】飽和ポリエステル樹脂					【B】スチレン系 ブロック共重合体 *4の混合量  (質量部)	樹脂組成物		
	種 類	固有粘度  dl/g	DSC (℃)				DSC (℃)		
			Tg	Tc	Tm		Tg	Tc	Tm
実施例 1	ホモPET (J125) *1	0.75	73.3	133	253	10	74.4	132	252
実施例 2	共重合PET-1 *2	0.68	70.6	-	-	10	71.5	-	-
実施例 3	共重合PET-2 *4	0.85	75.9	-	-	10	76.2	-	-

[0041] Front Naka, \*1 J125; product made of Mitsui Pet Resin Crystalline polyester \*2 Copolymerization PET-1; copoly ester (as a dihydroxy component, they are 20 mol % content and a product made of Mitsui Pet Resin about cyclohexane dimethanol)

\*3 Copolymerization PET-2; copoly ester (as a dihydroxy component, they are 30 mol % content and a product made of Mitsui Pet Resin about cyclohexane dimethanol)

\*4 Clayton G1652 : the adhesion test of a coat was performed about the product made from Shell Chemistry, thus the obtained resin covering steel plate of ordinary temperature.

[0042] After dipping the resin covering steel plate of <adhesion test of resin constituent coat> ordinary temperature in 1.5 % of the weight of citric acids, and the 1.5 % of the weight water solution (UCC liquid) of salt for 24 hours, the die length to which the film peeled was measured and the die length (mm) estimated.

[0043] 0.0mm was made into O, 0.0-0.5 were made into O, 0.5-2.0 were made into \*\*, and 2.0- was made into x. The result of an adhesion test is shown in Table 2.

[0044] As the can inside turned into a resin covering surface in the resin covering steel plate of the ordinary temperature acquired as mentioned above, it extracted by performing diaphragm ironing by the following process conditions, and the cover-printing can (DI can) was manufactured.

[0045] Resin temperature in front of <process condition> 1. diaphragm ironing : diameter of ordinary temperature 2. plank: — 137mm3. diaphragm condition: — one-step contraction ratio H/D= 33/86mm phi two-step contraction ratio diameter of H/D=50/65mmphi4. cover-printing punch: — three-step ironing 65.5mm — phi5. total ironing-rate: — 70.5% <the preece test of a can inside (resin covering surface)> — about DI can obtained by doing in this way In order to evaluate the soundness of a can inside (resin covering surface), the following preece tests were performed.

[0046] Cu which deposited was observed, after having put in the chemical-plating liquid of Cu containing a 20g [l.] sulfuric acid and a 50g [l.] copper sulfate (CuSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) into the can, leaving it for 10 minutes and removing and rinsing liquid.

[0047] If the resin layer of a can inside has lack (pinhole), iron will be eluted from the lack section and permutation plating of the Cu will be carried out. The result of a preece test is shown in Table 2.

[0048] After heating a resin constituent covering steel plate as follows supposing the condition that can dry and print, it can be burned after <evaluation of shock resistance of resin constituent coat> canning, and a can is heated according to a process etc., the impact aftercurrent trial was performed.

[0049] After heating a resin covering steel plate as follows supposing the condition that can dry and print, it can be burned after canning and a can is heated according to a process etc., the impact aftercurrent trial was performed. After heating a resin covering steel plate in 210 degrees C and the oven for 10 minutes, it cooled to ordinary temperature and the 0.5kg iron ball was dropped from height of the steel plate side which has not covered the resin constituent to 30cm. After having used the steel plate as the base so that the side which swelled to convex might serve as a top face, and forming a wall by the resin of the shape of soft rubber at the end of a steel plate, brine was put into the side which swelled to convex 1.0%, the steel plate was made into the anode plate and the current value (mA) which flows when the electrical potential difference of +6V is applied by using as cathode the platinum installed near the swelling was measured.

[0050] The result of an impact aftercurrent trial is shown in Table 2.

[0051]

[The example 1 of a comparison] In the example 1, it replaced with the resin constituent and the can which becomes like an example 1 a resin covering steel plate and after this was manufactured except having used crystalline polyester J125. The same trial as an example was performed.

[0052] A result is shown in Table 2. Moreover, the intrinsic viscosity of crystalline polyester J125, and Tg, Tm and Tc are shown in Table 1.

[0053]

[The example 2 of a comparison] In the example 2, it replaced with the resin constituent and the can which becomes like an example 2 a resin covering steel plate and after this was manufactured except having used copolymerization PET-1 (cyclohexane dimethanol 20 mol % being contained as a dihydroxy component.).

[0054] The same trial as an example was performed. A result is shown in Table 2. Moreover, the intrinsic viscosity of this copolymerization PET-1 and Tg are shown in Table 1.

[0055]

[The example 3 of a comparison] In the example 3, it replaced with the resin constituent and the can which becomes like an example 3 a resin covering steel plate and after this was manufactured except having used copolymerization PET-2 (cyclohexane dimethanol 30 mol % being contained as a dihydroxy component.).

[0056] The same trial as an example was performed. A result is shown in Table 2. Moreover, the intrinsic viscosity of these copolymerization PET-2 and Tg are shown in Table 1.

[0057]

[Table 2]

	硫酸銅試験結果 (銅析出観察)	衝撃後電流試験 (mA/缶)	密着性試験	総合評価
実施例 1	無	0.0 ~ 0.0	×	△
実施例 2	無	0.0 ~ 0.7	○	◎
実施例 3	無	0.1 ~ 0.4	○	◎
比較例 1	有	2.0 ~ 180.0	××	×
比較例 2	有	17.0 ~ 33.0	○	×
比較例 3	有	120 ~ 310	○	×

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-325514

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int. Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 167/02	PLA		C 0 9 D 167/02	PLA
B 2 1 D 51/28			B 2 1 D 51/28	X
B 3 2 B 15/08			B 3 2 B 15/08	F
	1 0 4	7148-4F		1 0 4 A
C 0 8 L 67/02	LPB		C 0 8 L 67/02	LPB
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-136935

(22) 出願日 平成7年(1995)6月2日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区蔵が岡三丁目2番5号

(72) 発明者 高 橋 浩 二

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 平 岡 孝 之

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 新 美 宏 二

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 樹脂被覆金属板、およびこれからなる絞りしごき缶または絞り缶

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、絞りしごきまたは絞り成形性に優れ、金属板との密着性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、さらにピンホールを生じないような樹脂で被覆された樹脂被覆金属板、およびこれからなる絞りしごき缶または絞り缶を提供することを目的としている。

【構成】 本発明に係る樹脂被覆金属板は、金属板と、該金属板片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、この樹脂組成物被膜は、[A] 飽和ポリエステル樹脂60～98重量部、および[B] スチレン系ブロック共重合体2～40重量部からなることを特徴としている。本発明に係る絞りしごき缶または絞り缶は、上記のような樹脂被覆金属板からなることを特徴としている。



(2)

特開平8-325514

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属板と、

該金属板片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、

この樹脂組成物被膜は、[A]飽和ポリエステル樹脂60～98重量部、および[B]スチレン系ブロック共重合体2～40重量部からなることを特徴とする樹脂被覆金属板。

【請求項2】金属板が、銅板またはアルミニウム板であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂被覆金属板、

【請求項3】請求項1または2に記載の樹脂被覆金属板を、樹脂組成物被膜が缶内面側になるように、絞りしごき成形または絞り成形して絞りしごき缶または絞り缶、

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、樹脂被覆金属板およびこれからなる絞りしごき缶または絞り缶に関し、さらに詳しくは特定の樹脂組成物が被覆されてなる樹脂被覆金属板およびこれからなる絞りしごき缶または絞り缶に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来より、ブリキ板などの銅板あるいはアルミニウム板を絞りしごき加工または絞り加工して得られる絞りしごき缶（以下D1缶という）または絞り缶（DRD缶）は、継ぎ目がなく諸物性に優れており、広く用いられている。

【0003】このようなD1缶およびDRD缶などには、金属板からの金属溶出による味の低下、フレーバーの低下、内容物の変質およびピンホールの発生などを防止するために、缶内面側に樹脂層を設けることがある。このような缶内面側に樹脂層が設けられた缶およびこのような缶を形成する樹脂被覆金属板としては、たとえば特開昭51-130647号公報には、飽和ポリエステル層で被覆された銅板およびこれから得られる容器が提案されている。また特開平1-180336号公報には、ポリブチレンテレフタレート層で被覆された銅板が提案されており、特開平1-192545号公報、特開平2-57339号公報、特開平3-10895号公報には、特定の飽和共重合ポリエステル層で被覆された銅板およびこれから得られる容器が提案されている。

【0004】ところで、絞りしごき缶用銅板に用いられる被覆用樹脂には、絞りしごき加工および絞り加工に追従しうる優れた成形性が要求されると共に、銅板から剥離しないような優れた密着性が要求される。さらにこの樹脂には、打缶時、缶詰工程および運搬時の衝撃に耐え得るような優れた耐衝撃性が要求される。また保存時に腐食の原因となるピンホールがないとともに、飲料の味に影響を及ぼさないすなわちフレーバー性に優れることなどの特性が要求される。

【0005】しかしながら従来の缶用銅板に被覆される

2

樹脂は、このような要求を必ずしも満足するものではなかった。たとえば、絞りしごき加工または絞り加工時に樹脂被膜中にピンホールを生じることがあった。また製缶後、乾燥、印刷、焼き付けなどの工程において加熱された缶は、耐衝撃性が低下することがあった。

【0006】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであり、絞りしごき性あるいは絞り成形性に優れ、金属板との密着性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、さらにピンホールがなく、フレーバー性に優れるなどの特性を有する樹脂が被覆された樹脂被覆金属板、およびこのような樹脂被覆金属板からなる絞りしごき缶または絞り缶を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明に係る樹脂被覆金属板は、金属板と、該金属板片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、この樹脂組成物被膜は、[A]飽和ポリエステル樹脂60～98重量部、および[B]スチレン系ブロック共重合体2～40重量部からなることを特徴としている。

【0008】本発明に係る絞りしごき缶または絞り缶は、上記のような樹脂被覆金属板からなる。

【0009】

【発明の具体的説明】以下に本発明に係る樹脂被覆金属板、およびこの樹脂被覆金属板からなる絞りしごき缶または絞り缶について説明する。

【0010】本発明に係る樹脂被覆金属板は、金属板と、金属板片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなる。本発明では、金属板として、一般的に缶用途に用いられている従来公知の金属板が広く用いられ、具体的に、表面が公知の方法でSn（錫）メッキされた銅板（ブリキ）、錫無し銅板（ティンフリースチール、電解クロム酸処理銅板）あるいはアルミニウム板などが用いられる。

【0011】この金属板は、厚さが、通常0.01～5mm、好ましくは0.1～2mmである。この金属板片面または両面上には、[A]飽和ポリエステル樹脂と、

[B]スチレン系ブロック共重合体とからなる樹脂組成物が被覆されてなる。

【0012】本発明で用いられる[A]飽和ポリエステルは、テレフタル酸またはそのエステル誘導体（たとえば低級アルキルエステル、フェニルエステルなど）などのジカルボン酸と、エチレングリコールまたはそのエステル誘導体（たとえばモノカルボン酸エステルエチレンオキサイドなど）などのジヒドロキシ化合物とから誘導される構成単位から形成されている。

【0013】この飽和ポリエステルは、他のジカルボン酸および/または他のジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を40モル%以下の量で含有していてもよい。テレフタル酸以外のジカルボン酸としては、具体的

50

(3)

特開平8-325514

3

に、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0014】これらのテレフタル酸以外のジカルボン酸は、そのエステル誘導体として用いてもよい。またエチレングリコール以外のジヒドロキシ化合物としては、具体的には、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどの脂肪族グリコール；シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族グリコール；ビスフェノール類、ハイドロキノン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなどの芳香族ジオール類などが挙げられる。

【0015】これらのジヒドロキシ化合物は、そのエステル誘導体として用いてもよい。また本発明で用いられる(a)飽和ポリエステルは、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能化合物から誘導される構成単位を少量、たとえば2モル%以下の量で含んでもよい。

【0016】このような(a)飽和ポリエステルは、実質上線状であり、このことは該飽和ポリエステルが、o-クロロフェノールに溶解することによって確認される。本発明で用いられる飽和ポリエステルは、o-クロロフェノール中で25℃で測定した極限粘度[η]は、通常0.5~1.4dl/g、好ましくは0.5~1.0dl/g、さらに好ましくは0.6~1.0dl/gであることが望ましい。

【0017】このような極限粘度[η]を有する(a)飽和ポリエステルは、熔融成形性および絞りしで成形性に優れるとともに耐衝撃性などの機械的強度にも優れていて好ましい。

【0018】本発明で用いられる(a)飽和ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度(Tg)が、通常50~120℃、好ましくは60~100℃であることが望ましい。この(a)飽和ポリエステル樹脂は、非晶性であっても結晶性であってもよく、結晶性である場合には、結晶融解温度(Tm)が、通常210~265℃、好ましくは220~260℃であり、低温結晶化温度(Tc)が、通常110~220℃、好ましくは120~215℃であることが望ましい。

【0019】本発明で用いられる[B]スチレン系ブロック共重合体は、通常ポリスチレンブロック単位とゴムブロック単位とからなるいわゆる熱可塑性エラストマー

である。このような[B]スチレン系ブロック共重合体では、ハードセグメントであるポリスチレンブロック単位が物理架橋(ドメイン)を形成してゴムブロック単位の橋かけ点として存在しており、このポリスチレンブロック単位間に存在するゴムブロック単位はソフトセグメントであってゴム弾性を有している。

【0020】このゴムブロック単位としては、ポリブタジエン、ポリイソブレンあるいはこれらの完全または不完全水素化合物が挙げられる。このような[B]スチレン系ブロック共重合体としては、具体的に、SBS(PS-ポリブタジエン-PS)、SIS(PS-ポリイソブレン-PS)およびSBSの水添物であるSEBS(PS-ポリエチレン/ポリブチレン-PS)(ここでPSはポリスチレンである)が挙げられ、より具体的に、クレイトン、キャリフレックスTR(シェル化学(株)製)、ソルブレン(フィリップスベトロリアム社製)、ユーロブレンSOLT(アニッチ社製)、タフブレン(旭化成(株)製)、ソルブレン-T(日本エラストマー社製)、JSRTR(日本合成ゴム社製)、電化STR(電気化学社製)、クイタック(日本ゼオン社製)、クレイトンG(シェル化学(株)製)、タフテック(旭化成(株)製、(商品名)などが挙げられる。

【0021】これらのうち、SEBS(PS-ポリエチレン/ポリブチレン-PS)が好ましく、具体的に、クレイトンG(シェル化学(株)製、商品名)、タフテック(旭化成(株)製、商品名)などが挙げられる。

【0022】本発明において、金属板上に被覆される樹脂組成物は、[A]飽和ポリエステル樹脂と[B]スチレン系ブロック共重合体との合計は100重量部としたときに、上記のような[A]飽和ポリエステル樹脂を60~98重量部、好ましくは80~98重量部の量で、[B]スチレン系ブロック共重合体を2~40重量部、好ましくは2~20重量部の量で含有している。

【0023】樹脂組成物は、成分[A]と[B]とをこのような量で含有することにより、耐衝撃性に優れるとともに押出成形、絞りしでまたは絞り加工に追随する優れた成形性を有し、かつ金属板への密着性に優れ、しかもピンホールのない均一な被膜を形成しうる。

【0024】本発明では、上記のような樹脂組成物を金属板片面または両面上に公知の複合材積層方法により被覆することができ、特に被覆方法は限定されない。具体的には、たとえば下記のように行われる。

【0025】(1) [A]飽和ポリエステル樹脂と[B]スチレン系ブロック共重合体とを、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー、V型ブレンダーなどにより混合した後、さらに押出機、ニーダーバンバリーミキサーなどで熔融混合し、次いで先端にTダイを有する押出機あるいはギヤーポンプで定量的に押出すことにより金属板上に被覆することができる。

【0026】(2) [A]飽和ポリエステル樹脂と[B]

50

(4)

特開平8-325514

5

スチレン系ブロック共重合体とをタンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー、V型ブレンダーなどにより混合した後、直接Tダイを有する押出機あるいはギヤーポンプで定量的に押出すことにより金属板上に被覆することもできる。

【0027】(3)【A】飽和ポリエステル樹脂と【B】スチレン系ブロック共重合体とからなる樹脂組成物を一旦フィルムにした後、このフィルムと金属板と貼り合わせてもよい。

【0028】上記のような樹脂組成物を金属板に被覆するに際しては、押出機から溶融状態で押し出されて金属板上に被覆された樹脂組成物は、急冷して樹脂組成物の結晶化を防止することが好ましい。

【0029】このように被覆された樹脂組成物層の厚さは、通常5～500 $\mu$ m、好ましくは10～100 $\mu$ m、特に好ましくは20～60 $\mu$ mである。本発明に係る樹脂被覆金属板は、上記のように金属板と、この片面または両面上に設けられた樹脂組成物とからなり、優れた

ブランク径 … 120～150mm

絞り条件 … 1段絞り比  $H/D=20\sim40/70\sim95\text{mm}\phi$

2段絞り比  $H/D=30\sim60/50\sim80\text{mm}\phi$

絞りしごき径…3段アイアニング 50～80mm $\phi$

総しごき率 … 60～80%

【0032】

【発明の効果】本発明に係る樹脂組成物被覆金属板は、樹脂と金属板との密着性に優れており絞りしごき成形性または絞り成形性に優れ成形加工時の樹脂の追従性に優れており、外観に優れた缶を形成しうる。

【0033】また本発明に係る絞りしごき缶または絞り缶は、打缶、缶詰工程および運搬時の衝撃に耐え得る優れた耐衝撃性を有しており、製缶後、乾燥、印刷、焼付などの工程において加熱されても、優れた耐衝撃性を保持している。

【0034】本発明に係る絞りしごき缶または絞り缶は、ピンホールがなく、内容物の長期保存性に優れるとともに内容物の香り、フレーバー性（保香性）などの保持性にも優れている。

【0035】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0036】

6

\*た耐衝撃性を有するとともに成形性特に絞りしごきおよび絞り成形性に優れ、成形時に被覆中にピンホールを生じることなく均一加工される。また樹脂組成物は、金属板との密着性にも優れており、成形時の加工追従性に優れるため、外観に優れた缶が得られる。

【0030】本発明に係る絞りしごき缶または絞り缶は、このような樹脂被覆組成物金属板が絞りしごき加工または絞り加工されてなる。絞りしごき缶（DI缶）または絞り缶（DRD缶）を製造する際には公知の各種方法を特に限定することなく採用して、上記のような樹脂被覆金属板を、絞りしごき成形または絞り成形すればよい。なお片面のみに樹脂被膜を有する金属板を用いるときには、樹脂被膜が缶内面側になるように絞りしごき成形または絞り成形する。最も一般的な方法としては、しごきポンチを用いて一段階もしくは数段階しごき加工する方法により製造することができる。

【0031】たとえば、絞りしごき加工は、下記のような条件下に行うことができる。

【実施例1～3】表1に示す飽和ポリエステル樹脂90重量部と、スチレン系ブロック共重合体（クレイトンG1652：シェル化学（株）製）10重量部とからなる樹脂組成物を得た。

【0037】得られた樹脂組成物について、T<sub>g</sub>（ガラス転移温度）、T<sub>m</sub>（融点）、T<sub>c</sub>（低温結晶化温度）を測定した。結果を表1に示す。なおT<sub>g</sub>、T<sub>m</sub>、T<sub>c</sub>は、示差熱分析計（Perkin Elmer-7型）を用いて、10℃/分で昇温条件下に測定した。

【0038】両面に片面あたり2.8g/m<sup>2</sup>のSnメッキが施された銅板（板厚み0.30mm 硬度T-1相当）の片面上に、上記のような樹脂組成物を、押出Tダイを用いて30 $\mu$ mの厚みで被覆した。

【0039】このとき、Tダイでの樹脂溶解温度は265℃～300℃であり、被覆時の銅板温度は、150℃～200℃であった。またTダイで樹脂が被覆された銅板は10秒以内に100℃以下まで急冷した。

【0040】

【表1】

(5)

特開平8-325514

7

8

	[A] 飽和ポリエステル樹脂					[B] スチレン系 ブロック共重合体 の混合量 (重量部)	樹脂組成物		
	種 類	固有粘度 dl/g	DSC (℃)				DSC (℃)		
			T g	T c	T m		T g	T c	T m
実施例 1	ホモPET(J125)*1	0.75	73.3	133	253	10	74.4	132	252
実施例 2	共重合PET-1**	0.68	70.6	-	-	10	71.5	-	-
実施例 3	共重合PET-2**	0.85	75.9	-	-	10	76.2	-	-

【0041】表中、\*1 J125；三井ベツト樹脂（株）製 結晶性ポリエステル

\*2 共重合PET-1；コポリエステル（ジヒドロキシ成分として、シクロヘキサジメタノールを20モル%含有、三井ベツト樹脂（株）製）

\*3 共重合PET-2；コポリエステル（ジヒドロキシ成分として、シクロヘキサジメタノールを30モル%含有、三井ベツト樹脂（株）製）

\*4 クレイトンG1652；シェル化学（株）製  
このようにして得られた常温の樹脂被覆鋼板について、被覆の密着性試験を行った。

【0042】＜樹脂組成物被覆の密着性試験＞常温の樹脂被覆鋼板を、クエン酸1.5重量%、食塩1.5重量%水溶液（UCC液）に24時間浸した後、フィルムのはがれた長さを測定し、その長さ（mm）で評価した。

【0043】0.0mmを◎とし、0.0～0.5を○とし、0.5～2.0を△とし、2.0～を×とした。密着性試験の結果を表2に示す。

【0044】上記のようにして得られた常温の樹脂被覆鋼板を、缶内面が樹脂被覆面となるようにして下記のような成形条件で、絞りして加工を行って絞りして缶（D1缶）を製造した。

【0045】＜成形条件＞

1. 絞りして加工直前の樹脂温度：常温
2. ブランク径：137mm
3. 絞り条件：1段絞り比  $H/D=33/86\text{mm}\phi$   
2段絞り比  $H/D=50/65\text{mm}\phi$
4. しごきポンチ径：3段アイアニング65.5mm $\phi$
5. 総しごき率：70.5%

＜缶内面（樹脂被覆面）の硫酸銅試験＞このようにして得られたD1缶について、缶内面（樹脂被覆面）の健全性を評価するために、以下のような硫酸銅試験を行った。

【0046】缶の中に硫酸20g/リットル、硫酸銅（ $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）50g/リットルを含むCuの化学メッキ液を入れて10分間放置し、液を除去、水洗した後、析出したCuを観察した。

【0047】缶内面の樹脂層に欠如（ピンホール）があ

れば、欠如部から鉄が溶出して、Cuが置換メッキされる。硫酸銅試験の結果を表2に示す。

【0048】＜樹脂組成物被覆の耐衝撃性の評価＞製缶後に、乾燥、印刷、焼き付け工程などにより缶が加熱される状態を想定して、以下のように樹脂組成物被覆鋼板を加熱した後、衝撃後電流試験を行った。

【0049】製缶後に、乾燥、印刷、焼き付け工程などにより缶が加熱される状態を想定して、以下のように樹脂被覆鋼板を加熱した後、衝撃後電流試験を行った。樹脂被覆鋼板を210°C、10分のオーブンで加熱した後、常温まで冷却し、樹脂組成物を被覆していない鋼板側から30cmの高さから0.5kgの鉄球を落とした。凸状に膨らんだ側が上面となるように鋼板を底面にして、鋼板の端に柔らかいゴム状の樹脂で壁を形成した後、凸状に膨らんだ側に1.0%食塩水を入れ、鋼板を陽極とし、膨らみの近くに設置した白金を陰極として+6Vの電圧をかけたときに流れる電流値（mA）を測定した。

【0050】衝撃後電流試験の結果を表2に示す。

【0051】

【比較例1】実施例1において、樹脂組成物に代えて、結晶性ポリエステルJ125を用いた以外は、実施例1と同様にして樹脂被覆鋼板およびこれからなる缶を製造した。実施例と同様の試験を行った。

【0052】結果を表2に示す。また結晶性ポリエステルJ125の固有粘度およびTg、Tm、Tcを表1に示す。

【0053】

【比較例2】実施例2において、樹脂組成物に代えて、共重合PET-1（ジヒドロキシ成分として、シクロヘキサジメタノール20モル%を含有する。）を用いた以外は、実施例2と同様にして樹脂被覆鋼板およびこれからなる缶を製造した。

【0054】実施例と同様の試験を行った。結果を表2に示す。またこの共重合PET-1の固有粘度およびTgを表1に示す。

【0055】

【比較例3】実施例3において、樹脂組成物に代えて、共重合PET-2（ジヒドロキシ成分として、シクロヘ

(6)

特開平8-325514

9

10

キサンジメタノール30モル%を含有する。)を用いた \*に示す。またこの共重合PET-2の固有粘度およびT  
 以外は、実施例3と同様にして樹脂被覆銅板およびこれ gを表1に示す。

からなる缶を製造した。

【0057】

【0056】実施例と同様の試験を行った。結果を表2\* 【表2】

	硫酸銅試験結果 (銅析出観察)	衝撃後電流試験 (mA/缶)	密着性試験	総合評価
実施例1	無	0.0 ~ 0.0	×	△
実施例2	無	0.0 ~ 0.7	○	◎
実施例3	無	0.1 ~ 0.4	○	◎
比較例1	有	2.0~180.0	××	×
比較例2	有	17.0~33.0	○	×
比較例3	有	120 ~ 310	○	×

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>  
 // C08L 53/02

識別記号 序内整理番号  
 LLY

FI  
 C08L 53/02

技術表示箇所

LLY